

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194851

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

C08L 81/02

C08K 3/34

C08K 9/06

(21)Application number : 04-260567

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 04.09.1992

(72)Inventor : INOUE HIROSHI
ISE KAN

(30)Priority

Priority number : 03278968 Priority date : 01.10.1991 Priority country : JP

(54) COMPOSITE POLYARYLENE SULFIDE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composite polyarylene sulfide material excellent in heat resistance and rigidity.

CONSTITUTION: This material comprises 100 pts.wt. polyarylene sulfide and 0.1-150 pts.wt. organic-modified layered silicate, and the polyarylene sulfide part is bonded to the organic-modified layered silicate through a covalent bond or an ionic bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3286681

[Date of registration] 15.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194851

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	L R G	7167-4 J		
C 0 8 K 3/34				
9/06				

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平4-260567	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成4年(1992)9月4日	(72)発明者	井上 洋 三重県四日市市別名3丁目5-8
(31)優先権主張番号	特願平3-278968	(72)発明者	伊世 完 三重県四日市市笹川3丁目202-2
(32)優先日	平3(1991)10月1日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド複合材料およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、剛性に優れたポリアリーレンスルフィド複合材料を提供する。

【構成】 ポリアリーレンスルフィド100重量部と有機変性層状ケイ酸塩0.1~150重量部とからなり、ポリアリーレンスルフィドと前記有機変性層状ケイ酸塩とが共有結合またはイオン結合を介して結合していることを特徴とするポリアリーレンスルフィド複合材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリーレンスルフィド100重量部と有機変性層状ケイ酸塩0.1~150重量部とからなり、ポリアリーレンスルフィドと前記有機変性層状ケイ酸塩とが共有結合またはイオン結合を介して結合していることを特徴とするポリアリーレンスルフィド複合材料。

【請求項2】 ポリアリーレンスルフィド中、前記有機変性層状ケイ酸塩の層間距離が30オングストローム以上で実質的に均一に分散していることを特徴とする特許請求の範囲請求項1に記載のポリアリーレンスルフィド複合材料。

【請求項3】 下記(A)および(B)の少なくとも2つの工程を含むことを特徴とする特許請求の範囲請求項1および2に記載のポリアリーレンスルフィド複合材料の製造方法。

(A) 層状ケイ酸塩を有機オニウム塩、有機ハロゲン化シランまたは有機シラザンと反応させ、有機変性層状ケイ酸塩複合物を形成させる工程。

(B) 前記有機変性層状ケイ酸塩複合物とポリアリーレンスルフィドとを接触、反応させ、ポリアリーレンスルフィド複合材料を形成させる工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアリーレンスルフィド複合材料およびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは層状ケイ酸塩がポリアリーレンスルフィドと共有結合またはイオン結合を介し、ポリアリーレンスルフィド中に分散したポリアリーレンスルフィド複合材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンスルフィド（以下PPSと略す）を代表とするポリアリーレンスルフィド（以下PASと略す）は、その優れた耐熱性、耐薬品性、難燃性を生かして電気、電子部品や自動車部品等に幅広く用いられている。

【0003】 しかしながら、PAS、特に結晶性であるPPSは、ガラス転移温度が約90℃と比較的高く、また結晶化速度も比較的遅いため射出成形において成形品を得ようとする場合、金型温度を130~150℃に設定しなければ耐熱性、寸法安定性に優れた良品が得られなかった。このことは、他の汎用エンジニアリングプラスチック、例えば、ナイロンやPBTが100℃以下の金型温度で成形できることと比べると成形加工上のPPSの大きな欠点であり、PPSの用途拡大の阻害要因と考えられる。

【0004】 この問題を解決するために、先行技術として少なくとも5Pa・sの熔融粘度を有するPPSに最大分子量6000のオリゴマー状ポリエステルを添加する（特開昭62-45654号公報）、モノマー状のカルボン酸エステルを添加する（特開昭62-230848号公報）、他のチオエーテルを添加する（特開昭62-230849号公報）、特定の芳香族リン酸エステルを添加する（特開昭62-230850号公報、特開平1-225660号公報）等の方法が知られている。しかしながら、いずれの方法においても若干の結晶化促進効果は認められるものの十分な結晶化促進効果は得られていない。また、上記先行技術では、用いている結晶化促進剤の耐熱性が乏しいため成形加工時に蒸発ガスや分解ガスが発生したり、結晶化促進剤が低分子量であるため成形品表面に移行し、成形品表面を汚染する等の問題があった。

【0005】 一方、PASは一般に樹脂単体では危く、耐熱性にも劣るため一般にガラス繊維、炭素繊維等の補強用充てん剤や炭酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー等の無機充てん剤を配合することにより使用に供されている。

【0006】 しかしながら、単に上記補強用充てん剤をPASに添加しても少量の添加では補強効果に乏しく、PASの耐熱性、剛性を改善するためには通常30~50重量%もの補強用充てん剤の使用が必要であった。また、クレー等の無機充てん剤をPASに単に添加しても、従来技術では層状ケイ酸塩を構成するケイ酸塩層が強く相互作用しているため、PAS中にケイ酸塩層が均一に分散した状態にはなり得ず、ケイ酸塩層が多数積層した状態で分散することになり、PASの耐熱性、剛性を改善するためには多量の無機充てん剤の添加が必須であった。そのため、従来技術により得られたPAS複合材料は比重が大きく、部品の軽量化に対する寄与が小さいといった問題点や成形品の表面平滑性に劣るといった問題点を有していた。

【0007】 さらに上記従来技術により得られたPAS複合材料は、PASと上記補強用充てん剤、無機充てん剤との親和性が不十分なこと由来すると思われる湿熱時の体積固有抵抗の低下といった欠点も有していた。またPASをICの封止剤として用いようとすると、ICのボンディングワイヤーを多量の補強用充てん剤や無機充てん剤が切断または変形させるため、動作不良を引き起こす等の問題があった。一方、特開昭62-74957号公報には、ポリアミド樹脂中に均一にケイ酸塩層を複合化させたポリアミド/層状ケイ酸塩複合材料が開示されている。しかしながら上記複合材料で代表的に用いられているカルボキシル基を有する有機オニウム塩で層状ケイ酸塩を有機化し、PASと複合化しても、PASが分子構造的に有機化層状ケイ酸塩との親和性に劣るため、ポリアミド/層状ケイ酸塩複合材料において発現した様な耐熱性、剛性の向上は見い出せなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の欠点を解決した結晶化速度が速く、耐熱性、剛性に優れ

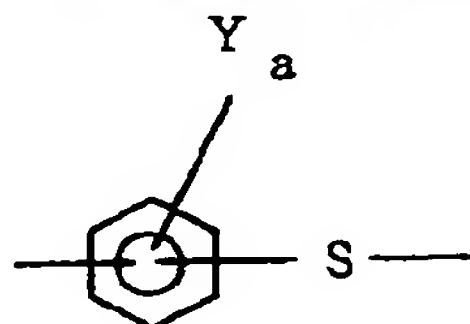
たPAS複合材料を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明はPAS100重量部と有機変性層状ケイ酸塩0.1~150重量部とからなり、PASとケイ酸塩層が共有結合またはイオン結合を介して結合していることを特徴とする耐熱性、剛性に優れたPAS複合材料およびその製造方法に関するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の特許請求の範囲請求項1に記載のPAS複合材料は、PASと有機変性層状ケイ酸塩とが共有結合またはイオン結合を介して結合していることを特徴とするものであり、層状ケイ酸塩に由来するケイ酸塩層のPAS中での分散状態は特に問題とはならない。

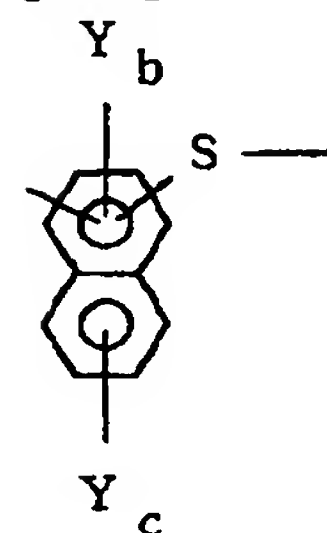
【0011】一方、本発明の特許請求の範囲請求項2に記載のPAS複合材料は、PAS中に層状ケイ酸塩に由



(I)

【0014】

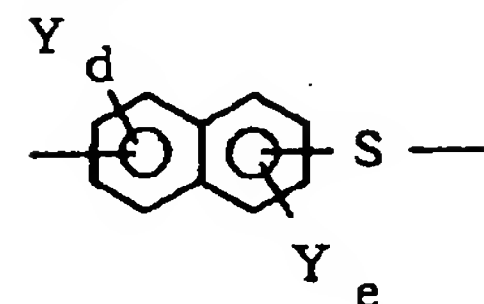
【化2】



(II)

【0015】

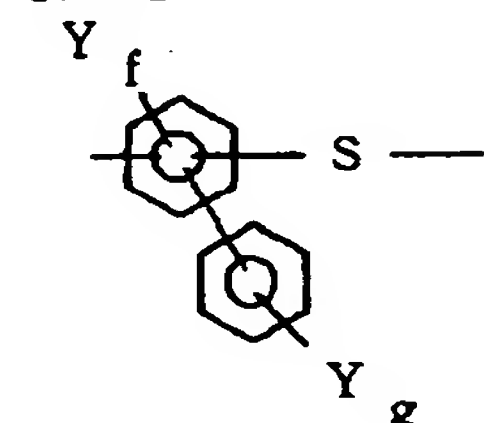
【化3】



(III)

【0016】

【化4】



(IV)

【0017】

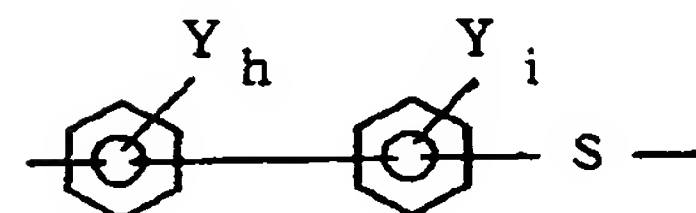
【化5】

来するケイ酸塩層が均一に分散し、かつPASと前記ケイ酸塩層が共有結合またはイオン結合を介して結合していることを特徴とするものである。ここで言う「均一に分散」したケイ酸塩層とは、このケイ酸塩層一枚一枚もしくは5層以下の多層物間の層間距離（ケイ酸塩層の重心間の距離）が30オングストローム以上であり、層状ケイ酸塩の少なくとも50%以上、好ましくは70%以上がケイ酸塩層の多数積層した塊を形成することなく分散している状態を示す。

【0012】本発明で用いられるPASは、芳香族残基がチオエーテル結合を介して結ばれたポリマーを指すものであり、下記一般式(I)~(VI)の様な繰返し単位を支配的に有するポリマーを意味するものである。

【0013】

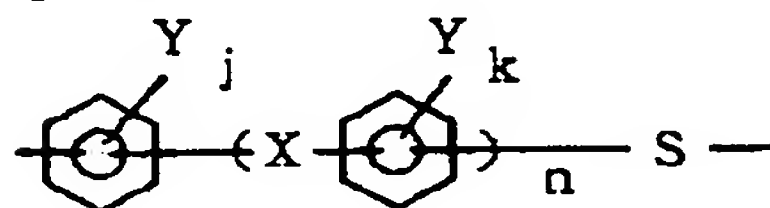
【化1】



(V)

【0018】

【化6】



(VI)

(ここで、Yは-R, -OR, -OM, -COOR, -COOM, -NR₂, -CONR₂または-CN (Rは水素または炭素数1~24のアルキル基、または炭素数6~24のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、Mはアルカリ金属である)、Xは-CO-, -CONR¹-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR²R³-または-SiR²R³- (R¹, R²およびR³は水素または炭素数1~24のアルキル基、または炭素数6~24のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である)、aは0~4の整数、bは0~2の整数、cは0~4の整数、dは0~3の整数、eは0~3の整数、fは0~3の整数、gは0~5の整数、hは0~4の整数、iは0~4の整数、jは0~4の整数、kは0~4の整数、nは1~3の整数を表わす。) 本発明で用いられるPASは、繰返し単位(I)~(VI)を単独で含むポリマーであっても複数の繰返し単位を含むものであっても良く、繰返し単位を複数含む場合にはランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもかまわない。また、本発明で用いられる

PASは線状のものであっても、ハロゲンを3回以上含むポリハロ芳香族化合物を共重合させたり空気中で加熱硬化させたPASの様な分岐、架橋構造を有するものであっても良い。この様なPASの若干の例としては特公昭45-3368号公報や特公昭52-12240号公報に開示されている様なポリ(p-フェニレンスルフィド)、インディアン ジャーナルオブ ケミストリー、21, 501 (1982)に開示されている様なポリフェニレンスルフィドケトン、特公昭53-25880号公報に開示されている様なポリフェニレンスルフィドスルホン、特公昭45-3368号公報に開示されている様なポリビフェニレンスルフィド、特開昭63-83135号公報に開示されている様なポリフェニレンスルフィドアミド、特開平1-263118号公報に開示されている様なポリシアノフェニレンスルフィド等が挙げられる。

【0019】本発明で用いられるPASは、10000～500000の重量平均分子量を有してものが好適に用いられる。ここで言う重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ装置(以下GPCと略す)を用い測定したものであり、例えば、ポリ(p-フェニレンスルフィド)の場合には1-クロロナフタレンを溶媒として用い、210℃で測定することにより重量平均分子量を決定することができる。

【0020】これらの中で、本発明において特に好適に用いられるPASとは、有機変性層状ケイ酸塩化合物との反応性に富む官能基(例えば、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、チオール基等)を含有したPASである。

【0021】また、本発明で用いられる層状ケイ酸塩由来のケイ酸塩層は、厚さが6～15オングストロームのケイ酸マグネシウム層またはケイ酸アルミニウム層から形成される層状フィロケイ酸塩である。これらのケイ酸塩層はMgやAl原子の一部がより原子価の低いLiやMgに同形置換して負に帯電しており、その負電荷一価当りの層表面の占有面積は25～200オングストロームであることが好ましい。そしてこのアニオンサイトと有機オニウム塩とがイオン結合し、さらに有機オニウム塩中の官能基とPASとが反応または相互作用することにより、ケイ酸塩層とPASとの結合が形成される。

【0022】また、ケイ酸塩層の表面にはシラノール基が存在しており、その量は繰返し単位当たり2～4個有していることが好ましい。この場合には、ケイ酸塩層表面のシラノール基と有機ハロゲン化シランまたは有機シラザンとが反応しシロキサン結合が形成され、さらに有機ハロゲン化シラン残基または有機シラザン残基中の官能基とPASとが反応または相互作用することにより、ケイ酸塩層とPASとの結合が形成される。

【0023】また、本発明の複合材料におけるケイ酸塩層の含有量は、PAS100重量部に対し0.1～15

0重量部である。ケイ酸塩層の含有量が0.1重量部未満では、ケイ酸塩層が少なすぎるため十分な補強効果が得られず、耐熱性、剛性の改善が不十分となり好ましくない。一方、ケイ酸塩層の含有量が150重量部を越えるとケイ酸塩層の分散が不十分になるばかりでなく、溶融粘度が著しく高くなり成形加工性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【0024】次に、本発明のPAS複合材料の製造方法について説明する。本発明のPAS複合材料の製造方法は、下記(A)および(B)の少なくとも2つの工程を含むことを特徴とするものである。

(A) 層状ケイ酸塩を有機オニウム塩、有機ハロゲン化シランまたは有機シラザンと反応させ、有機層状ケイ酸塩複合物を形成させる工程。

(B) 前記有機層状ケイ酸塩複合物とポリアリーレンスルフィドとを接触、反応させ、ポリアリーレンスルフィド複合材料を形成させる工程。

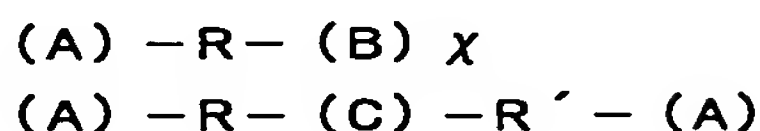
【0025】(A)の工程は、水中では均一にケイ酸塩層の分散が見られるが、有機溶媒中やPAS中では均一に分散しない層状ケイ酸塩を有機溶媒中やPAS中で均一に分散させるための有機化処理、即ち有機層状ケイ酸塩複合物の合成に関する工程である。

【0026】この有機化処理は種々の条件で行うことが可能であるが、例えばイオン結合を介して層状ケイ酸塩を有機化処理する場合には、有機オニウム塩を含む水溶液中に層状ケイ酸塩を分散させ、イオン交換させることにより得ることができる。また、共有結合を介して層状ケイ酸塩を有機化する場合には、層状ケイ酸塩を極性有機溶媒(DMSO, DMF, DMA等)中で膨潤させた後、有機ハロゲン化シランまたは有機シラザンでシリル化することにより得ることができる。

【0027】また、本発明で用いられる層状ケイ酸塩としては、カチオン交換容量が50～300meq/100gであるものや、繰返し単位当たり2～4個のシラノール基を有しているものである。カチオン交換容量が50meq/100g未満であったりシラノール基が繰返し単位当たり2個未満である場合には、イオン結合や共有結合を介して層状ケイ酸塩に導入される有機基の量が少なく、ケイ酸塩層の均一な分散が困難となるばかりか、PASとケイ酸塩層の親和性が低下してしまうため好ましくない。一方、カチオン交換容量が300meq/100gを越える場合やシラノール基が繰返し単位当たり4個を越える場合には、層状ケイ酸塩の層間の結合力が強すぎてケイ酸塩層の分散が困難となるため好ましくない。

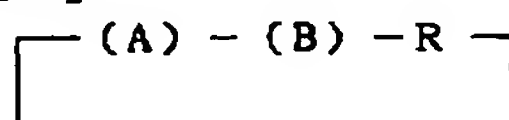
【0028】この様な層状ケイ酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライトおよびスティブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロサイト、膨潤性マイカやアポフィライト、マガダイト、カネマイト等の層状ポリケイ酸塩やその層間陽イオンをプロトンで陽イオン交換

した結晶性ポリケイ酸などがあり、天然のものであっても合成されたものであってもよい。なお、上記層状ケイ酸塩は、ミキサー、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル、らい解機等を用いて粉碎し、使用してもかまわない。



【0031】

【化7】



(IX)

(式中、RおよびR'はアルキレン基、フェニレン基等の炭素数2~24個からなる二価以上の多価有機基であり、RとR'は同一であっても異なってもよく、Aはアンモニウム塩、トリアルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩であり、Bはカルボキシル基、ニトロ基、ビニル基、エポキシ基、チオール基およびそれらの誘導体またはハロゲンであり、Cはジスルフィド基またはアゾ基であり、xは1~4の整数を示す。)ここで、一般式中のR、R'について炭素数2~24個からなる二価以上の多価有機基とあるが、ここで言う有機基は炭化水素基のみならずアミド、スルホン等の若干のヘテロ原子を含んでいても差し支えないことを意味するものである。

【0032】この様な有機オニウム塩の具体例としては、下記化合物のアンモニウム塩が挙げられる。3-アミノプロピオン酸、4-アミノ-n-酪酸、6-アミノ-n-カプロン酸、8-アミノカプリル酸、10-アミノデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、18-アミノオクタデカン酸、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、1-アミ



(X)

(XI)

(式中、R¹はアルキレン基、フェニレン基等の炭素数0~24個の有機基であり、R²はアルキル基、フェニル基等の炭素数1~24個の有機基であり、Yはカルボキシル基、ニトロ基、ビニル基、エポキシ基、チオール基およびそれらの誘導体またはハロゲンであり、Xはハロゲンを示す。)この様な有機ハロゲン化シランの具体例としては、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、7-オクテニルジメチルクロロシラン、8-クロロオクチルジメチルクロロシラン、5-カルボキシヘキシルジメチルクロロシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルクロロシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)ジメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0029】一方、層状ケイ酸塩を有機化するために用いられる有機オニウム塩は、下記一般式(VI)，(VII)または(IX)で示される構造を有している。

【0030】

(VI)

(VII)

ノ-3-クロロプロパン、1-アミノ-6-クロロヘキサン、1-アミノ-11-クロロウンデカン、p-クロロアニリン、2-アミノ-5-クロロベンゾフェノン、3,5-ジクロロピリジン、p-アミノチオフェノール、4,4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、2,2'-アソビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)、2,2'-アソビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]、2,2'-アソビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]、2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)、2,2'-アソビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アソビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジノン。また、ホスホニウム塩としては、アリルトリフェニルホスホニウムクロライド、3-プロモプロピルトリフェニルホスホニウムクロライド等が挙げられる。そしてこれら有機オニウム塩は、層状ケイ酸塩の有機化試薬として一種類のみを単独で使用してもよいし、また二種類以上の混合物として使用してもよい。

【0033】また、層状ケイ酸塩を有機化するために用いられる有機ハロゲン化シランおよび有機シラザンは、下記一般式(X)および(XI)で示される構造を有している。

【0034】

(X)

(XI)

【0035】一方、有機シラザンの具体例としては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-クロロメチル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン等が挙げられる。これら有機ハロゲン化シランや有機シラザンは、層状ケイ酸塩の有機化試薬として一種類のみを単独で使用してもよいし、また二種類以上の混合物として使用してもよい。

【0036】次に、(B)工程について説明する。

(B)工程は、(A)工程で得られた有機層状ケイ酸塩とPASを反応させる工程である。反応の場合は特に限定される訳ではないが、特許請求の範囲請求項2に記載のPAS複合材料を得る場合には、有機変性層状ケイ酸塩を均一に分散させ、かつPASを溶解させ得る極性溶媒中で行うことがケイ酸塩層の均一な分散を達成する上で

好ましい。

【0037】この場合、用いることのできる溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホトリアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルエーテル、1-クロロナフタレン等を挙げることができるが、有機変性層状ケイ酸塩の溶媒への分散性およびPASの溶解性を考慮すると、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶媒の使用が好ましい。

【0038】反応温度および時間は、反応を無溶媒下で行う場合、PASの融点以上の温度において1分～2時間行うことが好ましく、溶媒共存下で反応させる場合には、PASが溶解し、かつPAS中の官能基と有機変性層状ケイ酸塩中の官能基とが反応し得る温度および時間であれば特に制限はないが、PASとしてPPSを用いた場合には、200～300℃で5分～24時間が好ましい反応条件である。

【0039】この様にして、有機層状ケイ酸塩とPASを反応させた後、溶媒共存下で反応させた場合には、溶媒を常法（濾過、フラッシング等）により除去し、本発明の複合材料を得ることができる。

【0040】以上の様にして得られた複合材料は、単独で射出成形、押出成形、圧縮成形等により各種成形品、フィルム、シート、繊維、パイプ等に成形することができるが、必要に応じてガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維等のセラミック繊維、アラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー等の補強用充てん剤や炭酸カルシウム、マイカ、タルク、シリカ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ゼオライト、ネフェリンシナイト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、PMF、フェライト、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石膏、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスパール、石英、石英ガラス等の無機充てん剤および有機、無機顔料を配合することも可能である。

【0041】また、離型剤やシラン系、チタネート系のカップリング剤、滑剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、結晶核剤、発泡剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0042】さらに必要に応じて、本発明の目的を逸脱しない範囲においてオレフィン系、スチレン系、ウレタン系、エステル系、フッ素系、アミド系、アクリル系等の熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリブテン、スチレンブタジエンゴムおよびその水

添物、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンエチリデンノルボルネン共重合体等のゴム成分、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン46等のポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン、ポリα-メチルスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリアミドイミド、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂および異方性溶融相を形成する溶融加工可能な樹脂等の単独重合体、ランダムまたはブロック、グラフト共重合体およびそれらの混合物またはその改質物等を添加することもできる。

【0043】

【発明の効果】本発明のPAS複合材料は、PASと有機変性層状ケイ酸塩がイオン結合または共有結合を介して強固に結合しているため、多量の補強用充てん剤を添加することなく、優れた耐熱性、剛性を示すのみならず、結晶化速度が著しく高められているため、射出成形における金型温度の低減や成形サイクルの短縮に寄与するものである。

【0044】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0045】本発明の実施例および比較例で使用したPPSおよび有機変性層状ケイ酸塩の製造方法を以下に示す。

【0046】参考例1

攪拌機、脱水塔およびジャケットを装備する内容積530 lの反応器にN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）110 lおよび硫化ナトリウム（純度：Na₂S 60.2重量%）61.1 kgを仕込み、攪拌下ジャケットにより加熱し、内温が約200℃に達するまで脱水塔を通じて脱水を行った。この際、13.5 lの主として水からなる留出液を留去した。次いで、p-ジクロロベンゼン68.0 kgとNMP48 lを添加し、2時間かけて225℃まで昇温し、225℃にて2時間反応させた後、30分かけて250℃に昇温した時点で3,5-ジクロロアニリン760 gをNMP10 lに溶解させた溶液を反応器に圧入し、さらに250℃で3時間反応させた。

【0047】反応終了後、反応混合液を攪拌機、ジャケットおよび減圧ラインを装備する溶媒回収器に移した。

この際、NMP 30 l を追加した。続いて、減圧下で加熱して、主としてNMPからなる留出液 210 l を留去した。

【0048】続いて、水 200 l を添加して水スラリーとし、80℃、15分間加熱攪拌した後、遠心分離してポリマーを回収した。

【0049】さらに、ポリマーを溶媒回収器に戻し、水 200 l を添加し、180℃、30分間加熱攪拌を行い、冷却後、遠心分離機でポリマー粉末を回収した。尚、この操作を2回繰返した。

【0050】得られたポリマー（PPS）をジャケット付きリボンブレンダーに移し、乾燥を行った。このPPSを一部サンプリングし、溶融粘度を高化式フローテスター（ダイス：直径=0.5mm、長さ=2mm）を用いて300℃、10kg荷重で測定したところ、610 poiseであった。この様にして製造したアミノ基含有PPSを以下PPS-Iと略す。

【0051】参考例2

3, 5-ジクロロアニリンを添加しなかったことを除いて、参考例1と同様の操作にてPPSを製造したところ、溶融粘度870 poiseのPPSが得られた。このPPSを2%塩酸水溶液に浸漬し、室温にて2時間攪拌洗浄を行った後、固液分離し、洗浄液が中性になるまで水洗を繰返し、100℃の真空乾燥器中で一昼夜乾燥してポリマーを単離した。得られたポリマーの溶融粘度は810 poiseであり、この様にして製造した末端チオール基含有PPSを以下PPS-IIと略す。

【0052】参考例3

3, 5-ジクロロアニリンを添加しなかったことを除いて、参考例1と同様の操作にてPPSを製造したところ、溶融粘度870 poiseのPPSが得られた。このようにして製造したPPSを以下PPS-IIIと略す。

【0053】また、このポリマーの一部をジャケット付きリボンブレンダーに移し、空気を吹き込みながら265℃に昇温し、15時間硬化処理を行った。硬化終了後の溶融粘度は20000 poiseであり、この様にして製造したPPSを以下PPS-IVと略す。

【0054】参考例4

酸性白土（和光純薬製）50gを2 lの水に分散させ、90℃に加熱したスラリーを14gの12-アミノドデカン酸と11.5gの酢酸を加えた0.5 lの水溶液中に徐々に加え、90～95℃で10分間攪拌し、イオン交換を行った。得られた沈殿物を濾過により捕集し、十分水洗した後、凍結乾燥することにより有機変性層状ケイ酸塩を単離した。この様にして製造したカルボキシル基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下MT-001と略す。

【0055】参考例5

12-アミノドデカン酸と酢酸を添加する代わりにN,

N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩（興人製）15.9gを添加したことを除いて参考例4と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したビニル基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下MT-002と略す。

【0056】参考例6

12-アミノドデカン酸と酢酸を添加する代わりにラウリルアミン塩酸塩14.4gを添加したことを除いて参考例4と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造した有機変性層状ケイ酸塩を以下MT-003と略す。

【0057】参考例7

酸性白土の代わりにヘクトライト（ラポナイトRD；日本シリカ製）20gを用い、12-アミノドデカン酸と酢酸を添加する代わりにN, N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩4.2gを添加したことを除いて参考例4と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したビニル基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下RD-001と略す。

【0058】参考例8

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩を添加する代わりにN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩（興人製）4.4gを添加したことを除いて参考例7と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したビニル基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下RD-002と略す。

【0059】参考例9

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩を添加する代わりに6.9gの4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィドと5.7gの濃塩酸を添加したことを除いて参考例7と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したジスルフィド基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下RD-003と略す。

【0060】参考例10

ヘクトライトの代わりに膨潤性マイカ（ME-100；コープケミカル製）を用いたことを除いて参考例9と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したジスルフィド基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下ME-001と略す。

【0061】参考例11

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩を添加する代わりに3.8gの2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）・二塩酸塩を添加したことを除いて参考例7と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したアゾ基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下RD-004と略す。

【0062】参考例12

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル

4級塩を添加する代わりに2.8gのNMPと2.8gの濃塩酸を添加したことを除いて参考例7と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したNMP変性層状ケイ酸塩を以下RD-005と略す。

【0063】参考例13

ヘクトライトの代わりに酸性白土を用いたことを除いて参考例12と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したNMP変性層状ケイ酸塩を以下MT-004と略す。

【0064】参考例14

ヘクトライトの代わりに膨潤性マイカを用いたことを除いて参考例12と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したNMP変性層状ケイ酸塩を以下ME-002と略す。

【0065】参考例15

ヘクトライト20gをジメチルスルホキシド（以下DMSOと略す）300ml中に分散させ室温にて72時間攪拌し、固形分を固液分離することによりヘクトライトのDMSO膨潤物を調製した。この膨潤物をジオキサン400mlに分散させ、7-オクテニルジメチルクロロシラン（チッソ製）24.5gと3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン0.21gを添加し、還流下24時間反応させ、有機化処理を行った。反応終了後濾過により固形分を捕集し、ジオキサンの洗浄した後、凍結乾燥することにより有機変性層状ケイ酸塩を単離した。この様にして製造したビニル基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下RD-006と略す。

【0066】参考例16

7-オクテニルジメチルクロロシランを添加する代わりに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン（信越化学製）25.3gを添加したことを除いて参考例15と同様の操作を行い、有機変性層状ケイ酸塩を得た。この様にして製造したビニル基含有有機変性層状ケイ酸塩を以下RD-007と略す。

【0067】実施例1~9

PPS-I, PPS-IIIまたはPPS-IV 110gと表1に示す有機変性層状ケイ酸塩とを混合した後、ラボプラストミル（東洋精機製）を用いて300℃で10分間溶融混練することによりPPS/層状ケイ酸塩複合物を得た。得られた複合物を小型射出成形機（パナジェクション；松下電器製）によりシリンダー温度320℃、金型温度140℃の条件下で試験片に成形し、曲げ強度、曲げ弾性率、熱変形温度をASTMに準じて測定した。また、層状ケイ酸塩のPPS中での分散状態は、X線回折（JDX-11PA；日本電子製）により評価した。一方、複合材料の溶融結晶化温度はDSC（DSC200；セイコー電子製）を用い、試料を340℃で5分間溶融させた後10℃/分で冷却することにより測定した。結果を表1に示すが、PPSと有機変性層状ケイ酸塩とがイオン結合を介して結合することにより溶融結晶化温度が高温側にシフトしており、PPS単体に比べ上記複合材料が大きな結晶化速度を有していることが分かる。

【0068】

【表1】

有機変性層状ケイ酸塩				PPS			PPS複合材料				
Code	層状ケイ酸塩の種類	有機化試薬	添加量 (重量部)	Code	導入官能基	添加量 (重量部)	ケイ酸塩層 の間隔距離 (Å)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形 温度(°C)	溶融結晶化 温度 (°C)
実施例 1	YT-001	酸性白土	4.8	PPS-I	アミノ基	95.2	15	740	35000	115	237
2	XD-003	ヘクトライト	3.0	PPS-IV	-	97.0	14	1100	35000	115	232
3	↑	↑	5.0	↑	↑	95.0	14	820	36000	112	243
4	YT-001	マイカ	3.0	↑	↑	97.0	15	1160	37000	118	237
5	↑	↑	5.0	↑	↑	95.0	15	850	39000	121	245
6	↑	↑	7.1	↑	↑	92.9	15	810	41000	120	246
7	XD-004	ヘクトライト	5.0	↑	↑	95.0	15	830	41000	117	237
8	↑	↑	↑	PPS-III	↑	↑	15	700	39000	119	225
9	YT-004	酸性白土	↑	PPS-IV	↑	↑	15	860	39000	118	235
10	XD-005	ヘクトライト	↑	PPS-III	↑	↑	>100	1190	35000	113	232
11	YT-002	マイカ	↑	↑	↑	↑	>100	1170	38000	119	243
12	YT-004	酸性白土	↑	↑	↑	↑	>100	1250	38000	117	235
比較例 1	-	-	0	PPS-I	アミノ基	100	-	710	34000	112	203
2	↑	↑	↑	PPS-III	-	↑	-	1080	35000	112	202
3	↑	↑	↑	PPS-IV	↑	↑	-	1340	34000	112	223
4	↑	ヘクトライト	5.0	↑	↑	95.0	12	1190	34000	110	225
5	↑	マイカ	↑	↑	↑	↑	13	1380	36000	111	225
6	↑	酸性白土	↑	↑	↑	↑	12	1230	34000	112	223
7	YT-003	↑	↑	PPS-III	↑	↑	13	1050	35000	113	208
8	YT-001	↑	↑	↑	↑	↑	>100	1100	36000	114	209

* 1 18.6 重量部

実施例 10~12

2 l 容量のオートクレーブに PPS-I 220 g と表 1 に示す有機変性層状ケイ酸塩と NMP 680 g とを仕込み、系を窒素置換した後密閉、昇温し、230°C にて 1 時間反応を行った。反応終了後、系を室温まで冷却してオートクレーブを開け、内容物を取り出して大量の水中に沈殿させた。得られたスラリーは濾過することにより固液分離、固形分を捕集し、さらに温水で固形分

を洗浄して NMP を除去し、真空下加熱乾燥することにより PPS/層状ケイ酸塩複合物を得た。得られた PPS/層状ケイ酸塩複合物は、実施例 1~9 と同様の方法により試験片を作成し、同様の方法で評価を行った。結果を表 1 に示すが、PPS と有機変性層状ケイ酸塩とがイオン結合を介して結合することにより溶融結晶化温度が高温側にシフトしており、PPS 単体に比べ上記複合材料が大きな結晶化速度を有していることが分かる。

【0069】比較例1～3

有機変性層状ケイ酸塩を添加せず、PPS単体での物性評価を行った。結果を表1にまとめて示すが、いずれも実施例に比べ溶融結晶化温度が低く、結晶化速度の遅いものであった。

【0070】比較例4～6

PPSと層状ケイ酸塩とが反応しない系として、未変性層状ケイ酸塩とPPSとの複合化を実施例1～9と同様の方法で行った。結果を表1にまとめて示すが、いずれも実施例に比べ溶融結晶化温度が低く、結晶化速度の遅いものしか得られなかった。

【0071】比較例7, 8

PPSとの反応を伴わない系として、ラウリルアミン塩酸塩または12-アミノドデカン酸酢酸塩で変性した層状ケイ酸塩を用い、官能基を有しないPPSとの複合化を実施例10～12と同様の方法で行った。結果を表1にまとめて示すが、いずれも実施例に比べ溶融結晶化温度が低く、結晶化速度の遅いものしか得られなかった。

【0072】実施例13～20

2 l 容量のオートクレープにPPS-1またはPPS-11 220 gと表2に示す有機変性層状ケイ酸塩とNMP 680 gを仕込み、系を窒素置換した後密閉、昇温

し、230℃にて1時間反応を行った。反応終了後、系を室温まで冷却してオートクレープを開け、内容物を取り出して大量の水中に沈殿させた。得られたスラリーは濾過することにより固液分離、固形分を捕集し、さらに温水で固形分を洗浄してNMPを除去し、真空下加熱乾燥することによりPPS/層状ケイ酸塩複合物を得た。得られたPPS/層状ケイ酸塩複合物は、実施例1～9と同様の方法により試験片を作成し、同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。実施例13で得られたPPS/層状ケイ酸塩複合材料のX線回折チャートを図1に示すが、これから明らかな様に、得られた複合材料は通常のX線回折法では層間距離に対応するピークは観測されず（層間距離は100オングストローム以上）、ケイ酸塩層が均一にPPS中に分散していることが確認された。また、表2から明らかな様に、得られた複合材料はPPS単体に比べ、曲げ強度、曲げ弾性率が大きく、熱変形温度も高くなっており、機械的特性や耐熱性に優れたものであることがわかる。さらに、溶融結晶化温度も高温側にシフトしており、結晶化速度が飛躍的に増大していることがわかる。

【0073】

【表2】

	有機変性層状ケイ酸塩			PPS			PPS複合材料					
	Code	層状ケイ酸塩の種類	有機化試薬	添加量 (重量部)	Code	導入官能基	添加量 (重量部)	ケイ酸塩層 の間隔距離 (Å)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形 温度 (°C)	溶融結晶化 温度 (°C)
実施例13 14 15 16 17 18 19 20 21 22	YT-001	酸性白土	12-7ニ/フタル酸	4.8	PPS-I	アミノ基	95.2	>100	850	40000	124	247
	↑	↑	↑	9.1	↑	↑	90.9	>100	950	44000	126	250
	YT-002	↑	N, N'-ジブチルアミン/エチル ブチルアミン/ブチルアミン	4.8	PPS-II	チオール基	95.2	>100	820	39000	131	254
	↑	↑	↑	9.1	↑	↑	90.9	>100	870	41000	143	257
	XD-001	ヘクトライト	↑	4.8	↑	↑	95.2	>100	890	41000	138	256
	XD-002	↑	N, N'-ジブチルアミン/プロピル ブチルアミン/ブチルアミン	↑	↑	↑	↑	>100	860	39000	131	253
	XD-006	↑	↑	↑	↑	↑	↑	>100	870	40000	125	249
	XD-007	↑	↑	↑	↑	↑	↑	>100	880	39000	128	251
比較例9 10 11	XD-003	↑	3-4-5-トリブチルベンゼン 4, 4'-ジブチル-4, 4'-ジブチル ベンゼン	5.0	PPS-IV	-	95.0	>100	870	41000	148	251
	YE-001	マイカ	↑	↑	↑	↑	↑	>100	770	44000	136	256
	-	-	-	0	PPS-II	チオール基	100	-	720	34000	112	224
	YT-003	酸性白土	3, 4, 5-トリブチルベンゼン	4.8	↑	↑	95.2	13	760	35000	113	228
	YT-001	↑	12-7ニ/フタル酸	↑	↑	↑	↑	>100	780	36000	114	229

* 1 18. 6kg荷重

実施例21, 22

500ml容量のセパラブルフラスコにε-カプロラクタム350gを仕込み、窒素気流下昇温してε-カプロラクタムを溶融させた。内温が100℃に到達した時点で、表2に示す有機変性層状ケイ酸塩を添加し、100℃で2時間攪拌して層状ケイ酸塩を溶媒で膨潤させた。その後、PPS-IV 110gを添加し、250℃まで昇温してその温度で2時間反応させた。反応終了後、系を室温まで冷却し、内容物を3lの水中に沈殿させ

た。得られたスラリーは濾過することにより固液分離、固形分を捕集し、さらに温水で固形分を洗浄してε-カプロラクタムを除去し、真空下加熱乾燥することによりPPS/層状ケイ酸塩複合物を得た。得られたPPS/層状ケイ酸塩複合物は、実施例1～9と同様の方法により試験片を作成し、同様の方法で評価を行った。結果を表2に示すが、いずれの場合もケイ酸塩層の分散は良好で、優れた機械的特性および耐熱性を示すと共に、著しく大きな結晶化速度を有していることが分かる。

【0074】比較例9

有機変性層状ケイ酸塩を添加せず、PPS単体での物性評価を行った。結果を表2にまとめて示すが、いずれも実施例に比べ、機械的特性、耐熱性に劣り、結晶化速度も遅いものであった。

【0075】比較例10

有機化試薬としてPPSと反応し得る官能基を有しないラウリルアミン塩酸塩を用いて、有機化した酸性白土とPPS-11とを比較例7と同様の方法にて複合化させた。得られた試料中のケイ酸塩層の分散をX線回折にて評価したところ、層間距離は13オングストロームと均一な分散が達成されていないことが判明した（図2参照）。また、機械的、熱的性質についても実施例に比較していずれも低い値であった（表2参照）。この様にPPSとケイ酸塩層が何の結合も有していない場合には、

層状ケイ酸塩を複合化しても、改善効果が発現しないことがわかる。

【0076】比較例11

カルボキシル基含有有機変性酸性白土とカルボキシル基と反応し得る官能基を有しないPPS-11とを比較例8と同様の方法にて複合化させた。X線回折によるケイ酸塩層の分散は良好であったが、機械的、熱的性質の改善効果は乏しく、PPSとケイ酸塩層との結合がないと、改善効果が発現しないことがわかる（表2参照）。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例13で得られたPPS／層状ケイ酸塩複合材料のX線回折チャートである。

【図2】比較例10で得られたPPS／層状ケイ酸塩複合材料のX線回折チャートである。

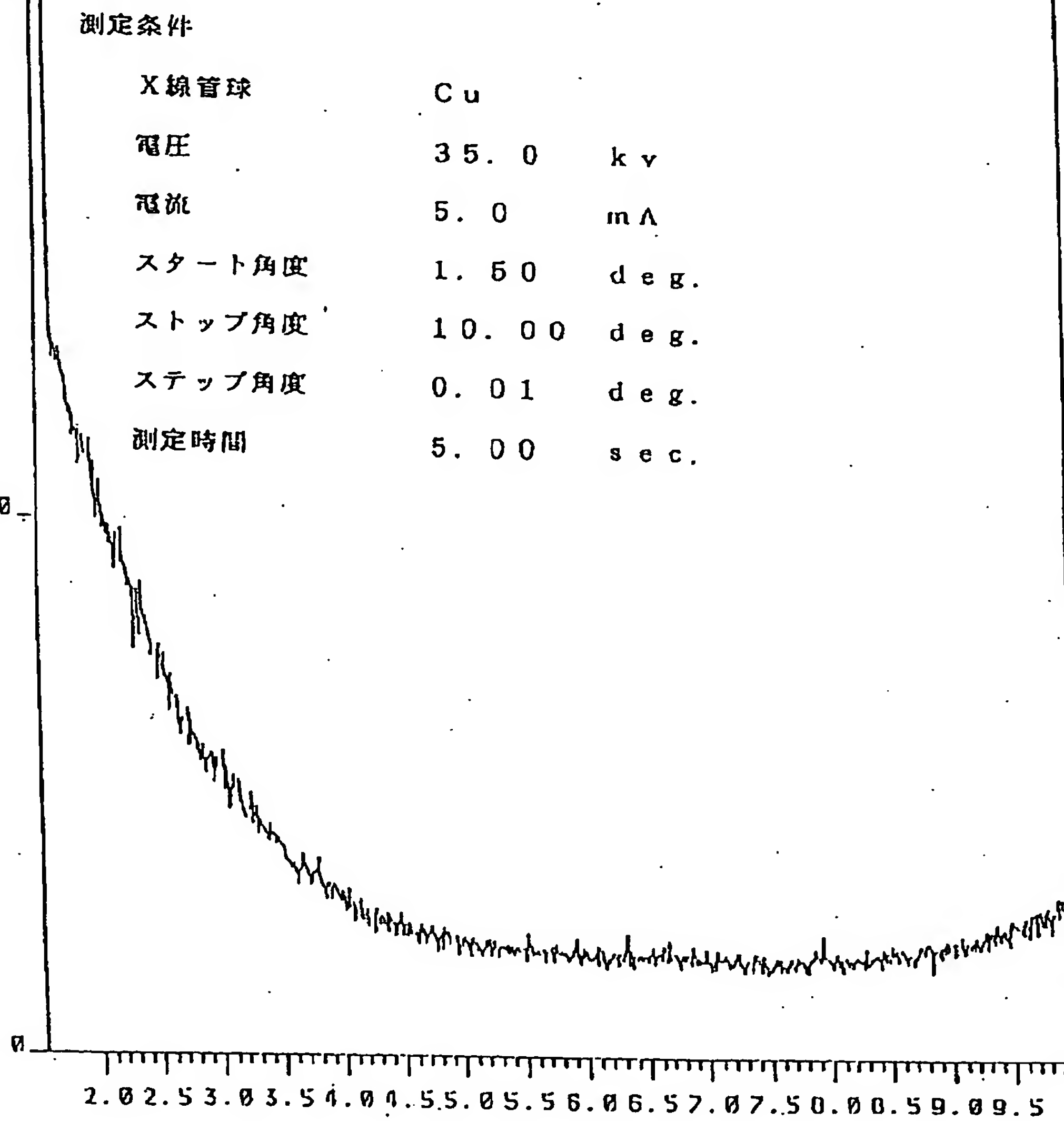
【図1】

COUNTS

X線強度

3000

1500



角度

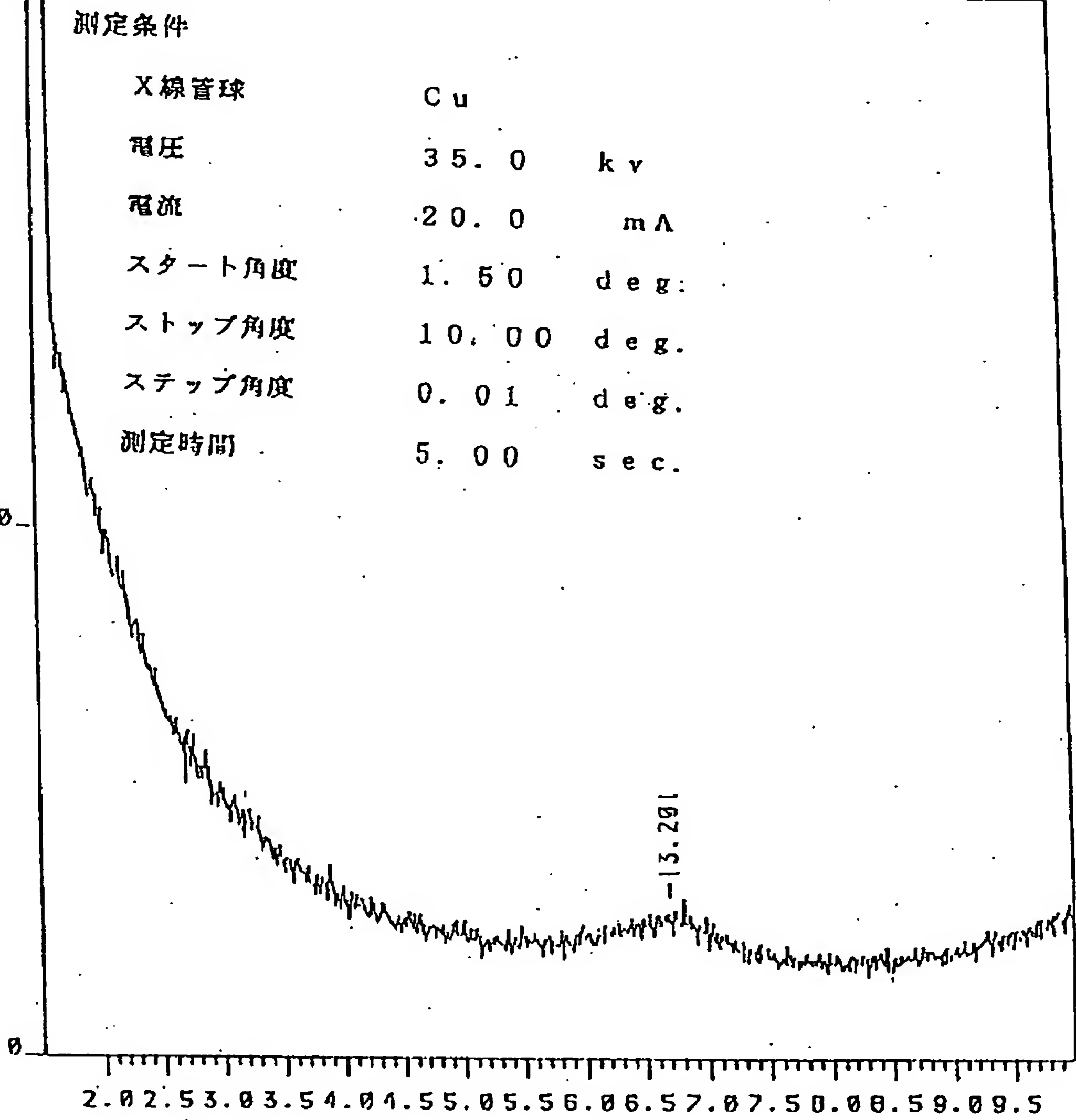
【図2】

COUNTS

X線強度

3000

1500



角度

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.